



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-100646

⑬ Int. Cl.

C 22 C 29/12

識別記号

庁内整理番号

6411-4K

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月4日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 高靱性セラミックス焼結体

⑯ 特 願 昭58-208491

⑰ 出 願 昭58(1983)11月7日

⑱ 発 明 者 坂 本 広 志 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 楮 原 広 美 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 黒 田 哲 郎 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰 之 外1名

#### 明 細 書

発明の名称 高靱性セラミックス焼結体

特許請求の範囲

1. セラミックスからなる焼結体中に、平均粒径が0.5  $\mu$ m以下である耐酸化性合金を重量比で0.5～6%分散したことを特徴とする高靱性セラミックス焼結体。

2. 特許請求の範囲第1項において、耐酸化性合金が重量比でC: 0.1～0.2%, Cr: 5～20%, Mo: 3～10%, W: 3～10%, Al: 2～5%, Ti: 2～5%および残部Niからなることを特徴とする高靱性セラミックス焼結体。

3. 特許請求の範囲第1項において、耐酸化性合金が重量比でC: 0.1～0.3%, Cr: 5～20%, Mo: 3～10%, W: 3～10%, Al: 2～5%, Ti: 2～5%および残部Coからなることを特徴とする高靱性セラミックス焼結体。

発明の詳細な説明

〔発明の利用分野〕

本発明は高靱性セラミックス焼結体に係り、特

にジルコニアおよびアルミナの超微粉末にバインダーとして耐酸化性合金の超微粉末を添加して成形、焼結してなる靱性に優れたセラミックス焼結体に関するものである。

〔発明の背景〕

高温及び腐蝕性ガス雰囲気中で使用される材料としては、従来より耐熱合金が広く用いられている。耐熱合金はその使用温度に限度がある。そこで金属材料を使用することができない不可能分野ではセラミックスを使用する気運が高まっている。例えばガスタービン用構造部材やエンジン用部品のセラミックス化がある。セラミックスは耐熱、耐蝕には非常にすぐれた性質を持つている反面、非常に脆いという大きな欠点がある。そのため、現在ではこの欠点を克服するため種々の検討がなされている。その方法の一つとして、耐熱、耐蝕性のセラミックスと靱性のすぐれた金属とを複合することによつて克服することが考えられる。例えば特公昭54-8371号(金属セラミック)に示されているように高融点酸化物と金属クロムと

を含む金属セラミックスであつて、前記高融点金属酸化物が金属クロマイトからなる金属セラミックスが開示されている。また特公昭52-4564号に示しているようにアルミナに金属モリブデン、タングステンを添加して強靱化を図っている。しかしながら、従来の技術ではセラミックスの靱性を十分に克服するに至っていない。また、ジルコニア及びアルミナ等のセラミックスの欠点は金属に比較して著しく脆いことと、耐熱衝撃が劣ることである。セラミックスに靱性のある金属を添加して強化したものとしては従来からサーメットと呼ばれる材料が一般に知られている。このサーメットは、金属酸化物、炭化物およびケイ化物などに結合材としてFe, Co, Ni等の金属を添加した一種の複合材料である。これは機械切削用の工具に用いられている。しかしながら、このサーメットではバインダーとしての金属がかなり多量に添加されており、セラミックス本来の性質を失なっているという欠点を有していた。

#### 〔発明の目的〕

一方緻密な焼結体の靱性を改善する方法としては、靱性のある金属粉末を適量添加する。この方法では金属がクラックのアレスターあるいは緩衝材となり、クラックの進展度合を低減させて靱性を改善できることは十分に期待される。

しかし金属粉末の添加量がある程度以上になると、靱性は改善される反面、強度が低下して、セラミックス本来の特性が消失する懸点がある。また金属粉末同士が接触して凝集し、かえつて靱性を改善する効果が発揮されなくなる。セラミックス粉末と金属粉末の混合体を成形した後、焼結する過程でセラミックス粉子間で金属粒子相互が凝集するため、セラミックス粒子間に空隙を形成するためである。この空隙は応力集中の起点となつて靱性を低下させる。

本発明者らはセラミックス粒と金属粉末の平均粒径を変化させて混合し、混合粉末を成形、焼結したところ、セラミックス粉末と金属粉末が約0.5  $\mu\text{m}$ 以下の場合に粉末粒子の混合<sup>度合</sup>がほぼ均一となると共に焼結体が緻密になることを見出し

本発明の目的は、セラミックスたとえばジルコニアおよびアルミナを主体とする焼結体の靱性を改善した強靱性のセラミックス焼結体を提供するにある。

#### 〔発明の概要〕

本発明に係るセラミックス焼結体は、特に、ジルコニアおよびアルミナの焼結体中に平均粒径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下である耐酸化性合金が重量比で0.5～6%分散していることを特徴としている。

特に、本発明はセラミックス焼結体に平均粒径で0.5  $\mu\text{m}$ 以下の耐酸化性合金の超微粉末をバインダーとして添加したところに特徴としている。

セラミックスを強靱化する重要因子は重要な出発原料となるセラミックスと金属の粉末の大きさである。一般にセラミックスの平均粒径が微細であるほど焼結体の靱性が改善されることは周知である。これは焼結する際に粉末同志の接触面積が増加し、焼結し易くなるためである。このようにして得た焼結体はその結晶粒が微細化され、かつ相対密度が増加し内部欠陥の少ないものとなる。

た。さらに、靱性の向上を図るためには、セラミックス粉末に0.5  $\mu\text{m}$ 以下の金属粉末を重量比で0.5～6%添加させることが好ましい。平均粒径が数 $\mu\text{m}$ 以上のセラミックスに平均粒径約0.5  $\mu\text{m}$ 以下の金属粉末を添加した場合には、セラミックス同志が接触した空隙に金属粉末が集合する傾向になる、このような粉末成形体を焼成すると、集合した粉末が焼結あるいは溶融して凝固する際にセラミックス粒子境界に微小な空隙が残存し、緻密な焼結体が得られず靱性が劣下することになる。すなわち、セラミックス粉末に金属粉末を添加して靱性を改善するには、微細化されたセラミックス及び金属粉末を用いて、金属粉末を微細にかつ均一にマトリックス中に分散させるのがキーポイントである。さらに、本発明はセラミックスとしてジルコニアおよびアルミナに対して耐酸性的の優れた耐酸化性合金たとえばCrを含有する耐酸化性を向上させたNi基合金、あるいはCo基合金の超微粉末を添加したところに特徴がある。

Ni基合金としては、重量比でCr: 0.1～0.2

%, Cr: 5~20%, Mo: 3~10%, W: 3~10%, Al: 2~5%, Ti: 2~5%および残部Niからなるものが好ましい。

またC<sub>0</sub>基合金としては、C: 0.1~0.2%, Cr: 5~20%, Mo: 3~10%, W: 3~10%, Al: 2~5%, Ti: 2~5%および残部C<sub>0</sub>からなるものが好ましい。このようなNi基合金あるいはC<sub>0</sub>基合金においては、ジルコニアおよびアルミナに対する濡れ性に優れたCr, AlおよびTiあるいはこれらの酸化物を含有するため、焼結体の強度を向上させると共に靱性に寄与するものである。耐酸化性合金であるNi基合金およびC<sub>0</sub>基合金の化学組成を上記のように限定した理由を以下述べる。

Cr: 5~20%

CrはNi基およびC<sub>0</sub>基の耐酸化性を向上させる元素であつて5%未満ではその効果が小さく一方、20%を超えるとその効果が飽和するので、上限を20%とした。

C: 0.1~0.2%

微粉(平均粒径0.05 $\mu$ m)に製造することが容易である。特にRene'80(C: 0.17, Co: 9.5, Mo+W: 8, Al: 3, Ti: 5, Cr: 14, 残部Ni)は良好な耐酸化性を有するのでジルコニアとアルミナの結合材として有効である。〔発明の実施例〕

#### <実施例1>

平均粒径0.03 $\mu$ mのジルコニア粉末(3wt/o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で部分安定化したもの)に粒径を0.05 $\mu$ m~1.0 $\mu$ mと変化させた各Ni基耐熱合金(Rene'80)粉末を機械的混合法(たとえばいかり機および遠心ボールミル)で混合し、各混合粉末からプレスで中間成形体を成形した。この混合粉末を作製する際にはジルコニアに対する金属粉末を3wt/oと一定とした。次いで各中間成形体を10<sup>-6</sup>トル以上の高真空中で1500℃で焼結した。各焼結体より3mm×4mm×3.0mmの試験片を切り出し、鏡面に研磨したのち4点曲げ試験に供じた。試験は各々30本について行い平均値を求めた。

Cは耐酸化性のある炭化物を生成させてNi基合金およびC<sub>0</sub>基合金を強化するのに有効な元素であり、その添加量は0.1~0.2%が妥当である。

Mo: 3~10%, W: 3~10%

Mo, Wは耐酸化性を向上させるのに有効な元素であつて、両元素とも3%未満ではその効果が小さい一方、10%を超えると、その効果が飽和すると共に、高価な元素であるので経済上好ましくない。したがつて、MoおよびW量は3~10%に限定した。

Al: 2~5%, Ti: 2~5%

Al, Tiはセラミックスとのぬれ性が良く強靱化に有効であり2%未満では効果がなく、5%以上では耐酸化性が劣化するので、Al, Ti共に2~5%に限定した。

残部Ni: 残部C<sub>0</sub>

なおNi基には3~10%のC<sub>0</sub>を、C<sub>0</sub>基には3~10%のNiを添加するとより耐酸化性を向上させている。このような化学組成からなるNi基合金およびC<sub>0</sub>基合金では蒸発法により超

その結果は第1図および第2図に示す通りである。

第1図は曲げ強度であり、第2図はビッカース硬度計で荷重20Kgの圧痕をつけたのちの曲げ強度である。第1図から明らかなように、金属平均粒径0.5 $\mu$ mまではわずかの低下であるが、金属平均粒径がさらに増加すると曲げ強度は劣下する傾向を示した。第2図において平均粒径0.05 $\mu$ mの金属粉末を添加した焼結体は単味のジルコニア(無添加)に比較して約6Kg/mm<sup>2</sup>も高い値を示した。このことは金属微粉末を添加したジルコニア焼結体は靱性がすぐれていると考えられる。すなわち、表面に小さな欠陥が生じていた単味のジルコニア焼結体では、小さな外力によつて容易に破断するのに対し、金属微粉末を添加したジルコニア焼結体では約25%高い外力に耐えることができる。これを確認するため各焼結体にビッカース硬度計で圧痕をつけて荷重と割れ長さの関係から応力拡大係数K<sub>c</sub>を次式より算出した。

$$K = \frac{P}{(\pi/3/2 \tan \phi) \cdot C/2} \quad \dots\dots(1)$$

ただし、Pはビッカース圧子荷重、 $\phi$ はビッカース圧子先端の角度、Cは割れの長さである。第3図は金属粉末の粒径と上記から算出したK $\phi$ 値との関係を示す線図である。図に示すように、第2図で示した曲げ強度と同様な傾向が認められた。金属粉末の粒径が0.05 $\mu$ mのものを添加した焼結体では単味のジルコニアからなる焼結体に比べて約1.5倍のK $\phi$ を示し、2 $\mu$ m以上では著しく減少している。ビッカース硬度計によつて焼結体にダイヤモンド圧痕をつけた場合の割れの状態を観察した。単味のジルコニアからなる焼結体での割れ長さは本発明による平均粒径0.05 $\mu$ mの金属粉末を添加した焼結体Bの縦方向の割れ長さより大きく、本発明の焼結体は、従来の焼結体に比べて割れ長さが約半分であることが確認された。ジルコニア焼結体の脆性改善には上記のことから金属粉末を平均粒径で0.5 $\mu$ m以下が有効である。

次にN $\dagger$ 基耐熱合金粉末の平均粒径を0.05

したがつてジルコニアの靱性を高めるためには金属(Rene'80)の超微粉末は0.5~6wt/oの範囲でジルコニア焼結体のマトリックス中に均一に分散されることが重要である。

以上のように、ジルコニア中に平均粒径が0.5 $\mu$ m以下である金属超微粉末を0.5~6wt/o分散させることにより靱性を向上させることができることが判明した。なおアルミナ( $Al_2O_3$ )についても本実施例と同様に行つたが、本発明はアルミナの脆性改善にも効果が認められた。従つてSiC、Si、N $\dagger$ 等の他のセラミックスに超微粉末を添加しても同様の効果が期待できることは明白である。本発明における超微粉末を製造することは現在の技術水準から可能であり、本実施例で用いたN $\dagger$ 基耐熱合金の超微粉末を添加することはより効果的である。

#### 〔発明の効果〕

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、セラミックスたとえばジルコニアおよびアルミナを主体とする焼結体の靱性を向上させること

$\mu$ mと一定にしてその添加量を種々変えて添加し、金属粉末をジルコニア中に分散させた後、その混合粉末を成形し、次いで焼結して焼結体を作製した。前述したようなこの焼結体から試験片を作製し曲げ強度試験に供した。曲げ試験はビッカース硬度計で圧痕をつけたのち曲げ試験を行つた。

第4図は金属粉末の添加量と焼結体の曲げ強度との関係を示している。図から明らかなように金属粉末を、1wt/o以上添加することにより曲げ強度は増加し、添加量が2.5wt/oで最大となりそれ以上添加すればかえつて、強度は低下する傾向を示した。したがつて、金属粉末の添加量は0.5~6wt/oの範囲にすることが好ましい。この原因は金属微粉末同士が接触して、金属微粉末が凝集肥大するためである。

7.5wt/oの金属粉末を添加した焼結体の光学顕微鏡写真を観察した結果、マトリックス中に金属粉末が凝集して肥大化していることが認められる。そのため、焼結体の曲げ強度は低下することになる。

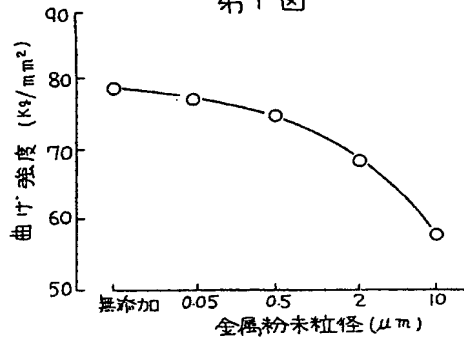
ができると共に、耐高温酸化性および高温強度に優れた焼結体を提供することができ、その効果に大なるものがある。

#### 図面の簡単な説明

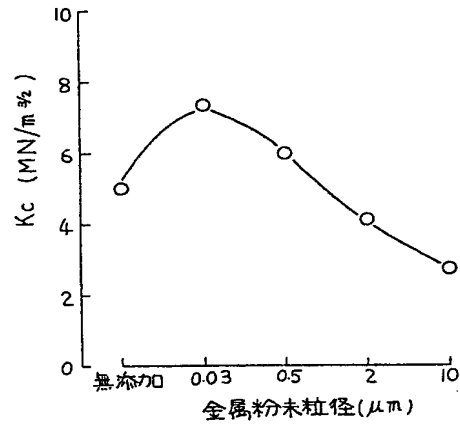
第1図は金属粉末の粒径と曲げ強度との関係を示す線図、第2図は金属粉末の粒径とビッカース圧痕後の焼結体の曲げ強度との関係を示した線図、第3図は金属粉末の粒径に対するK $\phi$ を示した線図、第4図は金属超微粉末の添加量とダイヤモンド圧痕後の曲げ強度との関係を示した線図である。

代理人 弁理士 嶋沼辰之

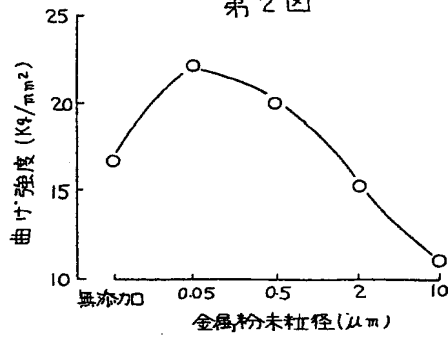
第1図



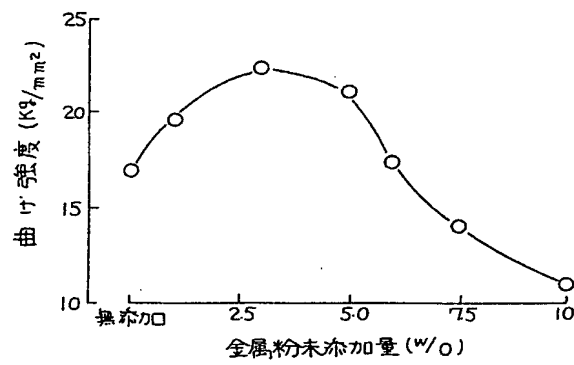
第3図



第2図



第4図



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-100646

(43)Date of publication of application : 04.06.1985

---

(51)Int.Cl. C22C 29/12

---

(21)Application number : 58-208491

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 07.11.1983

(72)Inventor : SAKAMOTO HIROSHI  
KOZOBARA HIROMI  
KURODA TETSUO

---

## (54) HIGH TOUGHNESS SINTERED BODY OF CERAMIC

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sintered body of ceramics having superior toughness by dispersing a specified amount of an oxidation resistant alloy having a specified average particle size in a sintered body of ceramics.

**CONSTITUTION:** An oxidation resistant alloy having  $\leq 0.5\mu\text{m}$  average particle size is dispersed in a sintered body of ceramics such as zirconia or alumina by 0.5W 6wt%. An alloy consisting of, by weight, 0.1W0.2% C, 5W20% Cr, 3W10% Mo, 3W10% W, 2W5% Al, 2W5% Ti and the balance Ni or Co is used as the oxidation resistant alloy. A sintered body having superior oxidation resistance and strength at high temp. as well as improved toughness is obtd.